

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012160375 **Image available**

WPI Acc No: 1998-577287/ **199849**

XRAM Acc No: C98-173134

XRXPX Acc No: N98-450096

Thin zinc oxide film manufacturing apparatus for photovoltaic cell - includes rotation belt that conveys long electrically conductive substrate through aqueous solution maintained in electrolysed state inside corrosion resistant tank

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: NAKAMURA T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10259496	A	19980929	JP 985762	A	19980114	199849 B
US 6077411	A	20000620	US 988560	A	19980116	200035
JP 3397671	B2	20030421	JP 985762	A	19980114	200328

Priority Applications (No Type Date): JP 975434 A 19970116

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10259496	A	12		C25D-009/08	
US 6077411	A			C25D-007/06	
JP 3397671	B2	12		C25D-009/08	Previous Publ. patent JP 10259496

Abstract (Basic): JP 10259496 A

The apparatus has a corrosion resistant tank (101) filled with aqueous solution enriched with nitrate and zinc ion. A counter electrode (104) and a rotary belt (105) are maintained in the tank with a mutual separation. The rotary belt conveys a long electrically conductive substrate (103) through the aqueous solution to form a thin film by electrometric analysis. A power supply (106) is connected to the electrode and rotation belt.

ADVANTAGE - High cost savings are possible. Prevents gap generation when substrate is conveyed and prevents deposition of zinc oxide on back side of conductive substrate. Aids in forming uniform film.

Dwg.1/8

Title Terms: THIN; ZINC; OXIDE; FILM; MANUFACTURE; APPARATUS; PHOTOVOLTAIC; CELL; ROTATING; BELT; CONVEY; LONG; ELECTRIC; CONDUCTING; SUBSTRATE; THROUGH; AQUEOUS; SOLUTION; MAINTAIN; ELECTROLYTIC; STATE; CORROSION; RESISTANCE; TANK

Derwent Class: L03; M11; Q35; Q36; U12

International Patent Class (Main): C25D-007/06; C25D-009/08

International Patent Class (Additional): B65G-015/58; B65G-049/02; B65H-023/30; C23C-028/00; C25B-009/00; C25D-017/00; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D; M11-F

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A2A; U12-A02A2X



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-259496

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.^{*}
C 25 D 9/08
B 65 G 15/58
49/02
B 65 H 23/30
H 01 L 31/04

識別記号

F I
C 25 D 9/08
B 65 G 15/58 A
49/02 C
B 65 H 23/30
H 01 L 31/04 M

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-5762
(22)出願日 平成10年(1998)1月14日
(31)優先権主張番号 特願平9-5434
(32)優先日 平9(1997)1月16日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

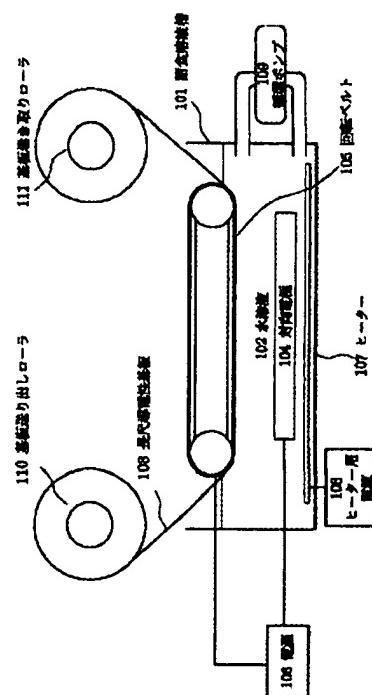
(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 中村 哲郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛薄膜の製造装置、製造方法及びそれを用いた光起電力素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 長尺導電性基板裏面への酸化亜鉛薄膜の堆積を防止し、基板搬送時の搬送系からの逸脱を防止し、基板上へ均一な成膜を行う。

【解決手段】 少なくとも硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液を保持する容器と、該溶液中に浸漬された電極と、同じく該溶液中に浸漬された長尺導電性基板の一方の面(酸化亜鉛非形成面)を被覆しつつ該基板を搬送する回転ベルトと、前記電極と前記基板に接続された電源と、を有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜製造装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液を保持する容器と、該溶液中に浸漬された電極と、同じく該溶液中に浸漬された長尺導電性基板の一方の面を被覆しつつ該基板を搬送する回転ベルトと、前記電極に接続された電源と、を有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜製造装置。

【請求項2】 前記回転ベルトが磁性を有することを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項3】 前記磁性を有する回転ベルトに対向する位置に磁性体を配置することを特徴とする請求項2記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項4】 前記回転ベルトがブタジエンゴム、スチレンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも一種の中に磁性体を分散させたものであることを特徴とする請求項2記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項5】 前記回転ベルトが前記長尺導電性基板を嵌挿するための凹部を有することを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項6】 前記回転ベルトが、ベルト面に垂直に磁化していることを特徴とする請求項2に記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項7】 前記回転ベルトの長尺導電性基板を保持する面の露出部の少なくとも一部が導電性を有し、該回転ベルトに前記長尺導電性基板と同じく電流が印加されることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項8】 前記回転ベルトは前記水溶液を通過する前及び／又は後に洗浄液を通過することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項9】 前記水溶液を保持する容器は複数存在し、前記回転ベルトは該複数の容器に保持された複数の水溶液を通過することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項10】 前記水溶液が炭水化物を含有することを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛薄膜の製造装置。

【請求項11】 少なくとも硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液に浸漬された電極と、同じく該溶液中に浸漬された長尺導電性基板の一方の面を回転ベルトに接触しつつ該基板を搬送し、前記電極と前記基板の間に通電することにより、前記長尺導電性基板の他方の面に酸化亜鉛薄膜を形成することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記回転ベルトが磁性を有することを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記磁性を有する回転ベルトに対向する位置に磁性体を配置することを特徴とする請求項12

記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項14】 前記回転ベルトがブタジエンゴム、スチレンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも一種の中に磁性体を分散させたものであることを特徴とする請求項12記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項15】 前記回転ベルトが前記長尺導電性基板を嵌挿するための凹部を有することを特徴とする請求項11記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項16】 前記回転ベルトが、ベルト面に垂直に磁化していることを特徴とする請求項12記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項17】 前記回転ベルトの長尺導電性基板を保持する面の露出部の少なくとも一部が導電性を有し、該回転ベルトに前記長尺導電性基板と同じく電流を印加することを特徴とする請求項11記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項18】 前記長尺導電性基板が前記水溶液を通過する前及び／又は後に洗浄液を通過することを特徴とする請求項11記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項19】 前記酸化亜鉛薄膜を複数回にわけて形成することを特徴とする請求項11記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項20】 前記水溶液が炭水化物を含有することを特徴とする請求項11記載の酸化亜鉛薄膜の製造方法。

【請求項21】 少なくとも硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液に浸漬された電極と、同じく該溶液中に浸漬された長尺導電性基板の一方の面を回転ベルトで被覆しつつ該基板を搬送し、前記電極と前記基板の間に通電することにより、前記長尺導電性基板の他方の面に酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項22】 前記回転ベルトが磁性を有することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項23】 前記磁性を有する回転ベルトに対向する位置に磁性体を配置することを特徴とする請求項22記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項24】 前記回転ベルトがブタジエンゴム、スチレンゴム、ブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも一種の中に磁性体を分散させたものであることを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項25】 前記回転ベルトが前記長尺導電性基板を嵌挿するための凹部を有することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項26】 前記回転ベルトが、ベルト面に垂直に

磁化していることを特徴とする請求項22記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項27】前記回転ベルトの長尺導電性基板を保持する面の露出部の少なくとも一部が導電性を有し、該回転ベルトに前記長尺導電性基板と同じく電流を印加することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項28】前記長尺導電性基板が前記水溶液を通過する前及び／又は後に洗浄液を通過することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項29】前記酸化亜鉛薄膜を複数回にわけて形成することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項30】前記半導体層が非単結晶半導体であることを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項31】前記水溶液が炭水化物を含有することを特徴とする請求項21記載の光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は長尺基板上に、酸化亜鉛薄膜を電析により形成する装置、方法及びそれを用いた光起電力素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、光起電力素子の長波長における収集効率を改善するために、半導体層の裏面に金属等からなる反射層を設けることが知られている。また、該反射層と半導体層との間に凹凸を有する酸化亜鉛層を設けることにより、反射光の光路長を伸ばす光閉込め効果や、シャント時に過大な電流が流れることを抑制する効果があることが知られている。

【0003】一方、"Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films"

M. IZAKI and T. Omi J. Electrochem. Soc., Vol. 143,

March 1996, L53や特開平8-217443などに、酸化亜鉛薄膜を亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電析によって作成する方法が報告されている。かかる方法によれば低コストで酸化亜鉛薄膜を形成することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】基板上に酸化亜鉛薄膜を堆積し、更に半導体層をその上に形成することにより光起電力素子を作成する場合、基板の両面に酸化亜鉛薄膜を形成する必要はない。基板の裏面に不要な酸化亜鉛薄膜が存在すると、その後工程の洗浄、乾燥や、さらにその基板上にCVD法などで光起電力素子を作成する際に障害となりうる。

【0005】また、電析により基板の両面に酸化亜鉛薄膜を堆積する場合、片面堆積の2倍のトータル電流が必要になってしまふため、コスト削減の見地から好ましくない。

【0006】そのため、基板の裏面に酸化亜鉛薄膜が付着することを防止する必要がある。その方法の一つとして、予め基板裏面に付着防止フィルムを貼着しておく方法があるが、フィルムの貼着及び剥離の工程が余分に必要となってしまう。

10 【0007】また、長尺基板上に酸化亜鉛薄膜を形成する場合、該長尺基板が搬送系から逸脱（横ずれ）しないように制御する機構（例えばセンサーとそれにより傾きが制御される補助ローラ）が必要とされる。

【0008】本発明は、上記の問題点を解決した酸化亜鉛薄膜の製造装置、製造方法及びそれを用いた光起電力素子の製造方法を提供する。特に長尺基板への連続成膜装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段は、少なくとも硝酸イオン及び亜鉛イオンを含有する水溶液に浸漬された電極と、同じく該溶液中に浸漬された長尺導電性基板の一方の面（酸化亜鉛非形成面）を回転ベルトに接触しつつ該基板を搬送し、前記電極と前記基板の間に通電することによる。

【0010】かかる構成により、基板の一方の面（酸化亜鉛薄膜が形成される面を表面とすると裏面）がベルトによって被覆されるため、裏面に酸化亜鉛薄膜成長防止のための絶縁のシートを付けることなしに、裏面への酸化亜鉛薄膜の堆積を防止できる。また、前記の方法は連続した基板の裏面を絶縁シートで覆うという工程を省き、さらに電析に必要な電流を半減することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

酸化亜鉛薄膜の製造装置

図1は本発明にかかる長尺導電性基板上に酸化亜鉛薄膜を形成する装置の一例を示す模式図である。まず耐食溶液槽101を所定の濃度の硝酸亜鉛水溶液102でみたし、循環装置（循環ポンプ）109を用いて水溶液をよく循環させ、ヒーター用電源108に接続したヒーター40 107を用いて所定の温度で一定に保温する。次に基板送り出しローラ110、基板巻き取りローラ111に長尺導電性基板103を回転ベルト105を経由して設置し、対向電極104を設置する。

【0012】本例では、回転ベルト105と対向電極104は電源106に接続しているが、電源106は回転ベルト105ではなく、長尺導電性基板103に接続してもよい。特に、回転ベルト105が絶縁体からなる場合には、長尺導電性基板103と対向電極104を電源106に接続する。回転ベルト105、長尺導電性基板50 103は接地してもよい。

【0013】図2は長尺基板を搬送するための回転ベルトの一例の詳細を示す模式図である。本例において回転ベルト201としては、強磁性体からなる回転ベルト（以下、強磁性体回転ベルトと略す）が用いられており、長尺導電性基板202を磁力で吸着し同期して搬送するようになっている。磁力を用いる代わりに、浮き上がろうとする基板を押さえつけ摩擦力により搬送してもよい。これにより、酸化亜鉛薄膜を基板の片面にのみ形成することができる。また、搬送ローラとして端部支持型ローラ203を用い、該搬送ローラを回転ベルト201にのみ接触させることにより、基板の成膜面を搬送ローラに接触させることなく搬送方向を変化させることができるために、搬送ローラから酸化亜鉛薄膜への不純物の侵入を低減できる。さらにローラとの接触による酸化亜鉛薄膜の剥離、破壊を防ぐことができる。

【0014】また、長尺基板を順次装置中へ搬送する機構からロール状に巻き取る機構までの距離が長くなるほど、巻き取る装置での巻きずれが発生しやすいが、図2に示すようにベルトに長尺基板の幅をもつ凹部を設けることにより、搬送時に基板がずれることがなく、巻きずれ防止のための特別な装置も必要なくなる。

【0015】回転ベルトに使用する材料としては、ブタジエンゴム、スチレンゴム、ブチルゴム、エチレン・ブロピレンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐硝酸性に優れ、自由度（可撓性）が高く、取り扱いが容易な材料が好適に用いられる。電析成膜中、連続する基板を負の電極として使う場合、必然的に基板に接した部分も負に帯電する。そのため回転ベルト等の搬送装置にも酸化亜鉛薄膜が堆積するため、搬送装置の水溶液102に接する部分は絶縁体または絶縁体によりコートしたものからなることが望ましい。また、回転ベルトを強磁性体とするために上記材料中に粉末磁石を混入させることが好ましい。

【0016】ベルト中の粉末磁石としては磁力が強い、炭素鋼、タンクステン鋼、K S鋼などの焼入硬化磁石、Alnico5、Cunife1などの析出硬化磁石、希土類コバルト磁石などの磁場成型、OP磁石、Ferroxidure2などの酸化物磁石などの永久磁石を用いることが好ましい。さらには、絶縁物磁石を用いることによって、ベルト上に生成する酸化亜鉛を最小限に抑えることができる。

【0017】強磁性体回転ベルトを、ベルト面に垂直に磁化することにより、導電性基板と対向する亜鉛電極との間の電界方向に、ベルトによる磁界の影響をなくすことができる。さらに前記ベルトに対向するように水溶液（浴）中または浴底部に逆の磁極に磁化した強磁性体を配置することにより、ベルト裏面へ、またはベルト裏面からの磁界の回り込みによる前記基板上の磁界強度の分布を、前記基板と対向電極との間の均一なものに変換できる。その結果、歩留まりが大きく改善され、さらに

低コスト化を達成できる。

【0018】酸化亜鉛成膜後に基板洗浄・乾燥を連続して行うことができる装置の例を図3に示す。耐食溶液槽301で長尺導電性基板303上に酸化亜鉛薄膜を作成後、純水槽314で洗浄、乾燥用ヒーター315で乾燥して基板巻き取りローラ311に巻き取る。強磁性体回転ベルト305は端部支持型ローラー313で支持されている。長尺導電性基板303はベルト305の凹部に嵌挿されているため形成された酸化亜鉛薄膜が搬送装置に接触することはない。

【0019】補助陰極

長尺導電性基板と接するように、前記ベルトの両端部分に導電性を持つ部分、すなわち補助陰極を設け、長尺導電性基板に接するようにし、同様に電流を印加することにより、長尺導電性基板の幅方向の隅でおこる電流密度の増大を抑制し、基板面内の電流密度を均一化することができる。その結果基板上での過多電流による異常な酸化亜鉛薄膜の成長を抑えることができ、歩留まりが大きく改善される。また、補助陰極の面積を小さくすることにより、膜の堆積によるトータル電流の増大を小さく抑えることができる。これを以下の参考例により具体的に示す。

【0020】（参考例1）5cm角の基板を用いて酸化亜鉛薄膜の作成を行った。容器中を硝酸亜鉛水溶液で満たし、補助陰極として、7cm角のステンレス430BAからなる基板を用意し基板裏面を絶縁テープで覆った。その中央に電極として5cm角で厚さ0.12mmのステンレス430BAの基板をセットした。なお、前記7cm角の基板にはあらかじめ凹部をつけておき、厚さ0.12mmの基板をセットした時に対向電極に対向する面が面一になるようにした。対向電極としては7cm角で厚さ1mmの4-N（純度99.99%以上）の亜鉛を使用した。硝酸亜鉛水溶液には、100mlに2gの割合でサッカロースを加えた。また、硝酸亜鉛水溶液の濃度は0.1mol/l、液温85°C、電流密度3.5mA/cm²で6分間酸化亜鉛薄膜を作成した。

【0021】（参考例2）同様に硝酸亜鉛水溶液からの電解析出（電析）酸化亜鉛薄膜を作成するとき、電極として、5cm角で厚さ0.12mmのステンレス430BAの基板を用い、基板裏面を絶縁テープで覆い、対向電極としては厚さ1mmの4-Nの亜鉛を使用した。補助陰極は設けなかった。他は参考例1と同様に酸化亜鉛薄膜の作成を行った。

【0022】参考例1及び2で得られた酸化亜鉛薄膜の断面形状を表面粗さ測定計（TENCOR社製「アルファステップ200」）で測定したものを図7に示す。なお、図7は四凸を強調したものであり、縦方向の尺度と横方向の尺度とは等しくない。電解析出において成膜レートは、ほぼ電流密度に比例することから、比較例では中心付近の膜厚が薄く、隅に向かうにしたがって厚くな

った。これは基板中心付近が電流密度が一番小さく、隅に向かうに従って増加する傾向にあるためである。

【0023】しかし、7cm角の補助陰極の中央に5cm角の基板をセットした参考例1においては、基板上の膜厚分布を抑えることができた。すなわち、陰極として長尺導電性基板に加えて、陰極の面積を広げるための補助陰極を併用することが好ましいことがわかる。

【0024】補助陰極を有する強磁性体回転ベルトの例を図8に示す。強磁性体回転ベルト801は長尺導電性基板802を嵌挿するための凹部を備えている。基板を挟み込む両側の部分は導電体で構成され、補助陰極804になっている。また、強磁性体回転ベルト801は端部支持型ローラ803によって支持されている。本ベルト801を図1に示す装置に用いる場合、電源106は補助陰極804に接続してもよい。

【0025】酸化亜鉛薄膜の製造方法

強磁性体回転ベルト、亜鉛陽極（対向電極）間に定電流モードで電圧を印加することにより強磁性体回転ベルトに密着した長尺導電性基板と亜鉛陽極間に硝酸亜鉛水溶液を介した回路を形成すると、透明な酸化亜鉛薄膜が負極側の長尺導電性基板表面に析出する。基板送り出しローラから送り出された長尺導電性基板上に順次酸化亜鉛薄膜（透明導電層）が形成され、基板巻き取りローラに巻き取られる。

【0026】硝酸亜鉛水溶液の濃度は0.05乃至1.0mol/lが好適である。硝酸亜鉛濃度を0.05mol/l以上にすることにより、X線回折で最も強度の強いピークが(002)から(101)となる。この際の酸化亜鉛表面形状は平らな状態から凸凹状態となり、光起電力素子の光閉じ込め層に適用するのに好適な形状となる。0.05mol/l未満の場合には、酸化亜鉛膜が析出せず、金属亜鉛が析出することがある。また、1mol/lを超える高濃度にすると異常成長が生じ易い。

【0027】前記水溶液に通電する電流密度は10mA/cm²以上10A/cm²以下であることが望ましい。この範囲を下回ると、酸化亜鉛薄膜の析出が難しい。またこの範囲を上回ると異常成長が生じ易くなる。

【0028】酸化亜鉛薄膜作成における液相堆積可能温度領域は、大気圧下では50°C以上であり、水溶液温度を50°C以上に保つことにより、安定的酸化亜鉛反応が行なわれる。

【0029】前処理として、長尺導電性基板を溶液温度に対して±5°Cの範囲に前加熱することで、液相堆積開始直後の長尺導電性基板表面の温度ムラによる異常成長を無くし、液相堆積反応を安定的に開始できる。

【0030】水溶液中には炭水化物を添加することが好ましい。炭水化物は水素を発生して溶液中のpH上昇を押さえる緩衝剤としての働きがあり、この作用により反応を安定的に行ない、酸化亜鉛薄膜の結晶粒径を調整す

る。

【0031】炭水化物としては例えばグルコース、サッカロース、セルロース、デンプン等を挙げることができる。

【0032】長尺導電性基板

本発明で使用する長尺導電性基板は単体で構成されたものでもよく、あるいは基体に薄膜等を単数または複数形成したものでもよい。また、基板の一方の表面が導電性を有していれば基体は電気絶縁性のものであってもよい。導電性がある材料としては、Cu、Ni、Cr、Fe、Al、Cr、Mo、Nb、Ta、V、Ti、Rh等の金属または、これらの合金が挙げられ、単体で基板として使用できる。特に加工性、強度、化学的安定性、価格などの見地からステンレス、Feなどが適当である。

【0033】絶縁性の基体の材料としては、ポリエチル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、等の合成樹脂、またはガラス、セラミックスなどが挙げられ、上記の導電性材料からなる薄膜を少なくとも一方の表面に形成する。これらの材料を基板として使用するにはシート状、あるいは帶状のものを円筒体に巻き付けたロール状であることが望ましい。

【0034】基体上に薄膜を形成して基板とする場合、真空蒸着法、スパッタリング法、スクリーン印刷法、ディップ法、プラズマCVD法、無電解電析法などで形成する。本発明の電析による堆積を複数行ってもよい。

【0035】基板表面の平滑性は中心線表面粗さRaが3.0μm以下のものがよい。また、凹凸を形成するためにHNO₃、HF、HCl、H₂SO₄などの酸性溶液を用いて基板表面を適度にエッチングしてもよい。

【0036】基板に柔軟性が要求される場合には、その厚さは支持体としての機能が十分発揮される範囲で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、支持体の製造上および取扱い上、機械的強度等の点から、通常は10μm以上とされる。また、裏面反射層（金属層）、透明導電層（酸化亜鉛薄膜）の膜はがれ防止のために表面は表面活性剤または有機物質で洗浄されていることが望ましい。

【0037】金属層

本発明で使用する長尺導電性基板の表面には金属層を形成しておいてもよい。特に本発明の方法で形成された酸化亜鉛薄膜を光起電力素子に適用した場合、この金属層は裏面反射層の役割を果たす。裏面反射層は単層または複数の層から構成されるものであってもよい。金属としては反射率が高く、導電率の高い金または銀または銅またはアルミニウム等が好適に用いられる。スパッタリング法で形成する場合には基板温度を150°C以上にして凹凸にすると長尺導電性基板との密着性が向上するものである。

【0038】中間層

金属層としてアルミニウム層を設けた場合、該アルミニウム層上には直接本発明の透明導電層（酸化亜鉛薄膜）を形成することはできないので、中間層として透明かつ導電性のある層をアルミニウムの層の上に形成する。しかし、いずれの場合にも金属層と中間層との膜厚の合計が $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該裏面反射層の形成方法は真空蒸着法またはスパッタリング法または水溶液から電気化学的に析出する方法（メッキ法）を用いることが望ましい。裏面反射層の表面は平滑なものでも凹凸のあるものでもよい。

【0039】光起電力素子への適用

上述の方法で形成した酸化亜鉛薄膜を光起電力素子へ適用することができる。その一例を図6に示す。

【0040】上述の方法で基板601上に金属層602、酸化亜鉛層603が形成されている。その上に半導体層609、透明電極607、及び集電電極608が形成される。

【0041】（半導体層）半導体層609としては、p-n接合、p-i-n接合、ショットキー接合、ヘテロ接合などが挙げられ、半導体材料としては、水素化非晶質シリコン、水素化非晶質シリコンゲルマニウム、水素化非晶質シリコンカーバイド、微結晶シリコンまたは多結晶シリコン等が使用できる。本例では、p型層606、i型層605、n型層604をp-i-n接合したものと半導体層609として用いている。

【0042】特に、長尺導電性基板上に連続的に形成するのに好適なのはアモルファスあるいは微結晶のSi、C、Ge、またはこれらの合金である。同時に、水素及び/又はハロゲン原子が含有される。その好ましい含有量は 0.1 乃至 40 原子%である。さらに、酸素、窒素などを含有してもよい。これらの不純物濃度は $5 \times 10^{19} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下が望ましい。さらにp型半導体とするにはI-II属元素、n型半導体とするにはV属元素を含有する。

【0043】複数のp-i-n接合を有するスタックセルの場合、光入射側に近いp-i-n接合のi型半導体層はバンドギャップが広く、p-i-n接合が光入射側から遠くなるにしたがいバンドギャップが狭くなるのが好ましい。また、i型層の内部ではその膜厚の中央よりもp型層寄りにバンドギャップの極小値があるのが好ましい。光入射側のドープ層（p型層、n型層）は光吸収の少ない結晶性の半導体か、又はバンドギャップの広い半導体が適している。

【0044】上述の半導体層を形成するには、マイクロ波（MW）プラズマCVD法、VHFプラズマCVD法、または高周波（RF）プラズマCVD法が適している。本発明による光起電力素子に好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体層の堆積に適した原料ガスは、SiH₄、Si₂H₆等のシリコン原子を含有したガス化し

得る化合物、GeH₄等のゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物を主とする。さらに、炭素、窒素、酸素等を含有したガス化し得る化合物を併用してもよい。p型層とするためのドーパントガスとしてはB₂H₆、BF₃等が用いられる。n型層とするためのドーパントガスとしてはPH₃、PF₃等が用いられる。

【0045】特に微結晶あるいは多結晶半導体やSiC等の光吸収の少ないかバンドギャップの広い層を堆積する場合は水素ガスによる原料ガスの希釈率を高くし、マイクロ波パワー、VHFパワーあるいはRFパワーは比較的高いパワーを導入するのが好ましい。

【0046】（透明電極）透明電極607はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割をかねることが出来る。透明電極607はITO、ZnO、In₂O₃等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有してもよい。

【0047】（集電電極）集電電極608は集電効率を向上させるために設けられる。その製造方法として、マスクを用いてスパッタによって電極パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0048】なお、必要に応じて光起電力素子の両面に保護層を形成することがある。同時に鋼板等の補強材を併用してもよい。

【0049】

【実施例】

（実施例1）図5の装置で長尺導電性基板上に酸化亜鉛薄膜を形成した。基板503はあらかじめ厚さ 8000 \AA の銀をスパッタリング装置で作成したSUS430B A（幅 12 cm 、厚さ 0.15 mm ）を用いた。まず各槽に所定の溶液を満たし、循環装置、ヒーター、洗浄槽の超音波振動を機能させた。洗浄水は純水とした。第一の洗浄槽517、第一の電析槽518、第二電析槽519、第二の洗浄槽520の温度はいずれも 85°C とした。次に定電流電源506を所定の電流密度になるよう設定し、基板をブタジエンゴムを主成分とする強磁性体回転ベルト505に密着支持しながら搬送した。回転ベルトの凸部の表面と基板の表面とは面一になるようにした。送り出しローラ510から第一の洗浄槽517、第一の電析槽518、第二の電析槽519、第二の洗浄槽520、乾燥室521を通って巻き取りローラ511に巻き取った。長さ 500 m の基板上に酸化亜鉛薄膜を形成し終えたところで搬送をストップし、定電流電源、ヒーター、超音波振動を切り、酸化亜鉛薄膜が形成された基板を取り出した。表1に酸化亜鉛薄膜の形成条件を示す。なお、酸化亜鉛薄膜の膜厚は $1.5\mu\text{m}$ とした。

【0050】

【表1】

11

12

表1 酸化亜鉛薄膜作製条件

	第一の電析槽	第二の電析槽
硝酸亜鉛濃度 (mol/l)	0.2	0.2
水溶液温度 (°C)	85	85
電流密度 (mA/cm ²)	8	5
サッカロース含有量 (g/l)	50	45

【0051】(比較例1)特開平9-8340号公報の比較例7と同様の方法でロール・ツー・ロール方式のスパッタリング装置を用いて酸化亜鉛薄膜を作成した。但し、半導体層以降の成膜は行なわなかった。また、酸化亜鉛薄膜の膜厚は1.5μmとした。

【0052】まず、実施例1、比較例1の酸化亜鉛薄膜の反射率の測定を行ったところ直接反射(正反射)で1.03倍、乱反射で1.08倍、実施例1の酸化亜鉛薄膜が比較例1に対し優れていた。その後、膜の密着性を調べるために剥がれ試験としてHH試験(高温高湿試験)を行なった。2つの酸化亜鉛薄膜を環境試験箱に投入し、温度85°C、湿度85%の状態で200時間放置し、次に環境試験箱を温度25°C、湿度40%に設定して1時間放置した後に取り出した。試験後の外観の観察を行ったところ比較例1に一部で膜剥がれが見られたのに対し、実施例1の酸化亜鉛薄膜には膜剥がれは見い出されなかつた。以上のように本発明による酸化亜鉛薄膜は従来のスパッタリングによる酸化亜鉛薄膜に対して優れていることが分った。

【0053】(実施例2)図4の装置で長尺導電性基板上に酸化亜鉛薄膜を形成した。強磁性体回転ベルト405は、図8に示すような、補助陰極を備えたものとした。基板表面と補助陰極表面とは面一になるようにした。あらかじめ厚さ8000Åの銀をスパッタリング装置で作成した幅12cmのSUS430BA(板厚0.15mm)を基体とした長さ300mのSUS長尺基板をセットし、第一の洗浄槽417で純水洗浄を行った後、電析槽418で酸化亜鉛薄膜の作成を行った。対向電極404には厚さ1mmの4-Nの亜鉛板を使用した。また、電析浴中の硝酸亜鉛水溶液は循環ポンプ409で常時循環させた。成膜終了後、第二の洗浄槽419で純水による超音波洗浄を行った後、乾燥用ヒーター415により乾燥させた。表2に酸化亜鉛薄膜の形成条件を示す。なお、酸化亜鉛薄膜の膜厚は1.5μmとした。

【0054】

【表2】

表2 酸化亜鉛薄膜作製条件

	電析槽
硝酸亜鉛濃度 (mol/l)	0.15
水溶液温度 (°C)	80
電流密度 (mA/cm ²)	7.5
サッカロース含有量 (g/l)	50

* 【0055】(比較例2)本発明の搬送ベルトを用いない点を除いては実施例2と同様にして酸化亜鉛薄膜の作成を行った。SUS430BA基板は裏面を被覆していないため、印加電流密度は実施例2と同じであるがトータル電流は正面、裏面合わせて面積が倍になるため2倍とした。膜厚に関してはほとんど差が無いものの、直接反射率、乱反射率において実施例2が比較例2の1.05倍、1.11倍と違いが見られた。以上のように本発明の酸化亜鉛薄膜は従来のスパッタリングによる酸化亜鉛薄膜に対して優れていることが分った。

【0056】(実施例3)図5に示す補助陰極を設けた搬送ベルトを有する装置に、あらかじめ厚さ8000Åの銀をスパッタリング装置で作成した幅12cmのSUS430BA(板厚0.15mm)を基体とした長さ500mの長尺基板503をセットした。また強磁性体回転ベルト505には図8に示す補助陰極を設け、ベルト505の凸部の高さが強磁性体回転ベルト上にセットしたSUS430BAの高さと同じ(面一)になるようにし、他は実施例1と同様に酸化亜鉛薄膜の作成を行つた。電析浴中の硝酸亜鉛水溶液は循環ポンプ509で常時循環させた。

【0057】ロールの幅方向の反射率の測定を行つたところ中央と両端両方に直接反射、乱反射ともに優れ(それぞれ、比較例1の1.08倍、1.04倍)、膜の密着性に関しても優れた特性を示した。さらに長さ方向の膜均一性をみるために成膜開始点から50m、200m、500mの膜厚を測定した結果、いずれの点でも膜厚の変化は見られず、直接反射、乱反射ともに優れ、膜の密着性に関しても優れた特性を示した。

【0058】(実施例4)実施例1で作成した酸化亜鉛薄膜上にp-i-n接合を3つ有する太陽電池を作製した。具体的には、導電性基板/裏面反射層A(g)/透明電極層ZnO/第1のドープ層n型a-Si:H:P(150Å)/第1のi層a-SiGe:H(700Å)/第2のドープ層p型μc-Si:H:B(75Å)/第3のドープ層n型a-Si:H:P(75Å)/第2のi層a-SiGe:H(600Å)/第4のドープ層p型μc-Si:H:B(75Å)/第5のドープ層n型a-Si:H:P(75Å)/第1のi層a-Si:H(1000Å)/第6のドープ層p型μc-Si:H:B(75Å)/上部透明電極層ITO(600Å)/集電電極Cuワイヤー/Ag/Cの材料で構成された太陽電池を作製した。ここで各半導体層はCVD法により作

製した。

【0059】(比較例3) 比較例1で作成した酸化亜鉛薄膜上に実施例4と同様な太陽電池を作製した。

【0060】まず、実施例4の太陽電池と比較例3の太陽電池の初期特性(光導電特性、短絡電流)を測定した。ソーラーシュミレーター(AM1.5=100mW/cm²、表面温度25°C)を用いて光電変換効率、短絡光電流を測定したところ、本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置により作成した酸化亜鉛薄膜上の光起電力素子がそれぞれ1.14倍、1.17倍優れていた。

【0061】その後、加速試験としてHH試験(高温高湿試験)を行なった。2つの太陽電池を環境試験箱に投入し、温度90°C、湿度80%の状態で200時間放置し、次に環境試験箱を温度25°C、湿度50%に設定して1時間放置した後に太陽電池を取り出した。同様に光起電力素子の光電変換効率、短絡電流を測定したところ、実施例4のほうが比較例3のものよりもそれぞれ、1.08倍、1.10倍優れていた。

【0062】次に光照射試験を行なった。上記のシュミレーター(AM1.5=100mW/cm²、表面温度50°C)に1000時間暴露させたところ、ともに試験後の外観不良は見いだされなかった。光電変換効率、短絡光電流を測定したところ、光電変換効率の試験前後での低下に差が見られた。試験前後における光電変換効率の比(試験後/試験前)は実施例4では0.83、比較例3では平均して0.80であった。以上のように本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置により作成した酸化亜鉛薄膜を用いた光起電力素子は優れていることが分った。

【0063】

【発明の効果】電析により長尺導電性基板上に酸化亜鉛薄膜を形成するに際し、片面にのみ形成することが特別な工程を必要とせずにできるため、コスト削減を可能にする。また、搬送時の基板のずれを防止する。また、この酸化亜鉛薄膜を適用した光起電力素子は優れた特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置の一例を示す図である。

【図2】図1の装置に用いる回転ベルトの詳細図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置の他の例を示す図である。

【図4】本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置の他の例を示す図である。

【図5】本発明の酸化亜鉛薄膜製造装置の他の例を示す図である。

【図6】本発明による酸化亜鉛薄膜を光起電力素子に適用した一例を示す図である。

【図7】本発明にかかる補助陰極の効果を説明する図である。

【図8】本発明にかかる補助陰極を有する回転ベルトを示す図である。

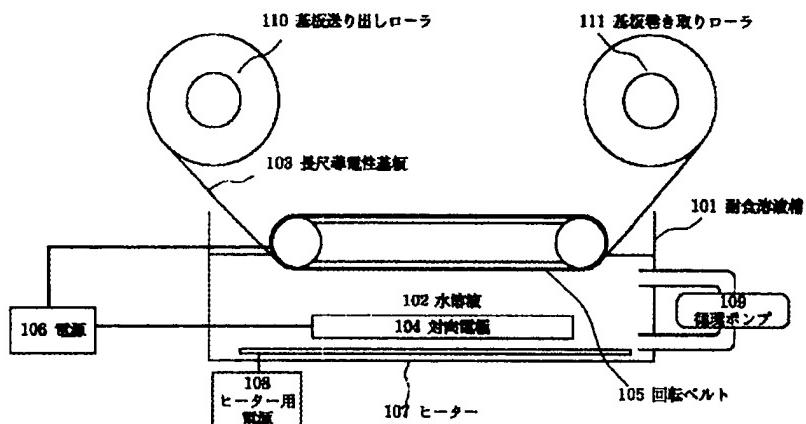
【符号の説明】

- | | |
|-----|-----------|
| 101 | 耐食溶液槽 |
| 102 | 水溶液 |
| 103 | 長尺導電性基板 |
| 104 | 対向電極 |
| 105 | 回転ベルト |
| 106 | 電源 |
| 107 | ヒーター |
| 108 | ヒーター用電源 |
| 109 | 循環ポンプ |
| 110 | 基板送り出しローラ |
| 111 | 基板巻き取りローラ |
| 201 | 回転ベルト |
| 202 | 長尺導電性基板 |
| 203 | 端部支持型ローラ |
| 204 | 凹部 |
| 301 | 耐食溶液槽 |
| 302 | 水溶液 |
| 303 | 長尺導電性基板 |
| 304 | 亜鉛陽極 |
| 305 | 強磁性体回転ベルト |
| 306 | 電源 |
| 307 | ヒーター |
| 308 | ヒーター電源 |
| 309 | 循環ポンプ |
| 310 | 基板送り出しローラ |
| 311 | 基板巻き取りローラ |
| 312 | 電極ローラ |
| 313 | 端部支持型ローラ |
| 314 | 純水槽 |
| 315 | 乾燥用ヒーター |
| 401 | 対向磁石 |
| 402 | 水溶液 |
| 403 | 長尺導電性基板 |
| 404 | 亜鉛電極 |
| 405 | 強磁性体回転ベルト |
| 406 | 電源 |
| 407 | ヒーター |
| 408 | ヒーター電源 |
| 409 | 循環ポンプ |
| 410 | 基板送り出しローラ |
| 411 | 基板巻き取りローラ |
| 412 | 電極ローラ |
| 413 | 端部支持型ローラ |
| 414 | 洗浄液 |
| 415 | 乾燥用ヒーター |
| 416 | 超音波振動体 |
| 50 | 第一の洗浄槽 |

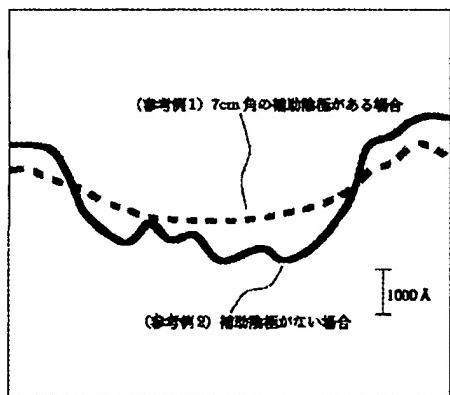
- 418 電析槽
 419 第二の洗浄槽
 502 水溶液
 503 長尺導電性基板
 504 亜鉛電極
 505 強磁性体回転ベルト
 506 電源
 507 ヒーター
 508 ヒーター電源
 509 循環ポンプ
 510 基板送り出しローラ
 511 基板巻き取りローラ
 512 電極ローラ
 513 端部支持型ローラ
 514 洗浄液
 515 乾燥用ヒータ
 516 超音波振動体
 517 第一の洗浄槽

- 518 第一の電析槽
 519 第二の電析槽
 520 第二の洗浄槽
 521 乾燥室
 601 基板
 602 金属層
 603 酸化亜鉛層
 604 n型層
 605 i型層
 10 606 p型層
 607 透明電極
 608 集電電極
 609 半導体層
 801 強磁性体回転ベルト
 802 長尺導電性基板
 803 端部支持型ローラ
 804 補助陰極

【図1】

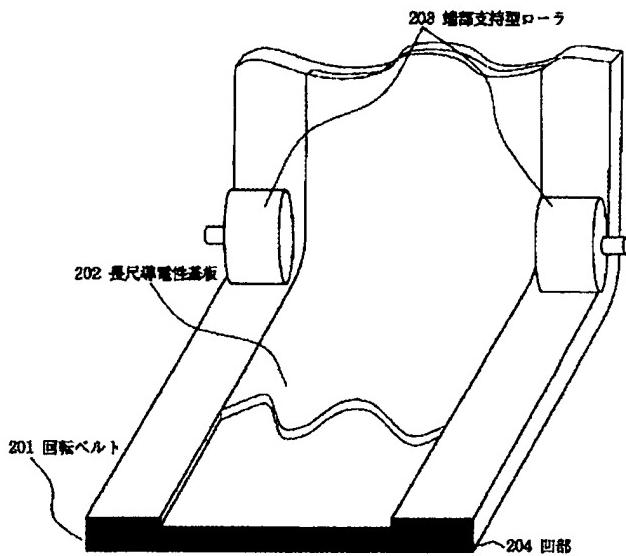


【図7】

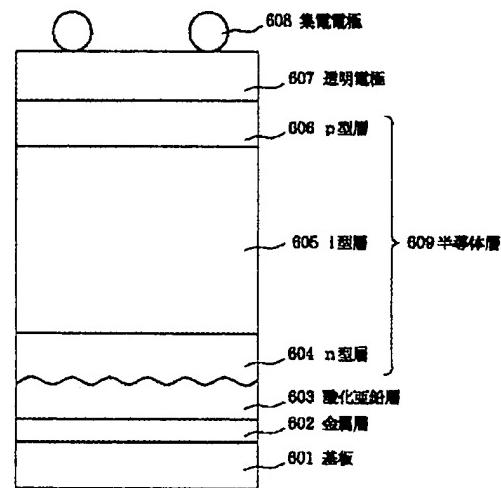


断面形状

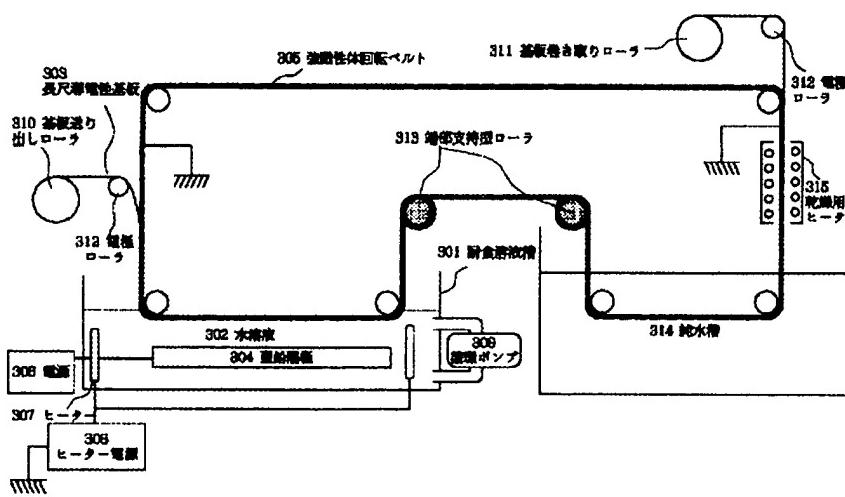
【図2】



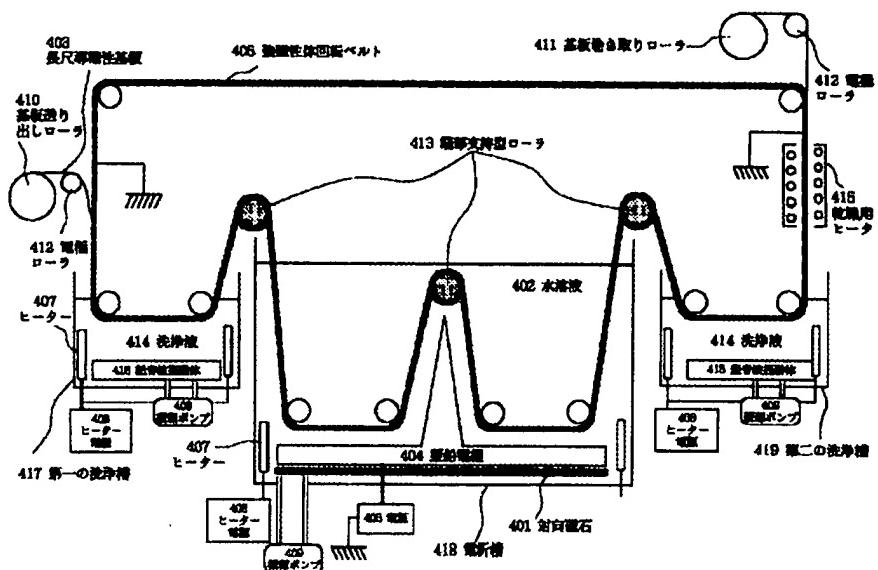
【図6】



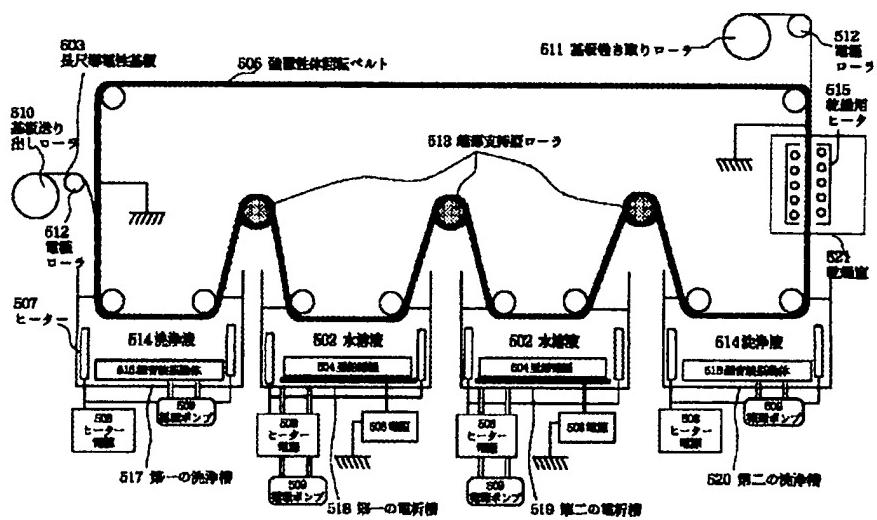
【図3】



【図4】



【図5】



【図8】

